

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 123**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)
F22B 37/48 (2006.01)
F28G 15/00 (2006.01)
G21F 9/00 (2006.01)
C23G 1/00 (2006.01)
F28G 9/00 (2006.01)
C23G 1/36 (2006.01)
B08B 9/027 (2006.01)
B08B 9/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13745766 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2877998**

54 Título: **Métodos de reutilización de una solución de limpieza**

30 Prioridad:

26.07.2012 US 201261676168 P
27.07.2012 US 201261676481 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2016

73 Titular/es:

DOMINION ENGINEERING, INC. (100.0%)
12100 Sunrise Valley Drive Suite 220
Reston, Virginis 20191, US

72 Inventor/es:

VARRIN, ROBERT D. y
LITTLE, MICHAEL J.

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 576 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos de reutilización de una solución de limpieza

Referencia cruzada

5 Este documento reivindica el beneficio de prioridad de los documentos de EEUU números 61/676,168 y 61/676,481, registrados el 26 y 27 de julio de 2012, respectivamente, ambos titulados "Methods of Reusing A Cleaning Solution."

Fundamento de la invención

1. Campo de la invención

10 La presente invención se relaciona en general con métodos disolver y remover depósitos de recipientes tales como calderas, intercambiadores de calor, y generadores de vapor, y particularmente se relaciona con tales métodos en conexión con recipientes en una planta de energía térmica.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Los documentos de EEUU 6,740,168, 7344,602 y 7,857,911 de Varrin et al. y 6,521,028 de Frenier divulgan diferentes métodos para disolver y remover depósitos de recipientes en plantas de energía térmica, tales como generadores de vapor en plantas de energía nuclear.

Resumen de realizaciones de la invención

20 Una o más realizaciones de la presente invención suministra un método para la reconstitución/reformulación y reutilización de soluciones de limpieza para recipientes tales como calderas, intercambiadores de calor, y generadores de vapor (por ejemplo generadores nucleares de vapor, SGs), que pueden ser utilizadas sin importar las concentraciones iniciales de agente reductor, metales disueltos, agentes antiespumantes, inhibidores de corrosión, y/o surfactantes presentes en la solución que va a ser reutilizada.

Una o más de estas realizaciones facilitan la remoción mejorada de depósitos con volúmenes reducidos de residuos y tiempo de limpieza reducido. Una o más realizaciones dan como resultado una reducción en la corrosión de componentes del recipiente que se está limpiando.

25 Una o más de estas realizaciones es compatible con equipos usados para procesos de limpieza de caldera y SG convencionales.

30 Una o más realizaciones de la presente invención puede ser usada para facilitar la reformulación y reutilización de una solución de limpieza en un paso subsiguiente de limpieza, con diferente química que usa un mecanismo diferente de disolución (por ejemplo reutilización de una solución para remoción de óxido de hierro como una solución para remoción subsiguiente de cobre, después de ajuste de la química y reformulación).

Una o más realizaciones de la presente invención puede ser utilizada para facilitar la reutilización de una solución de limpieza en una etapa subsiguiente de limpieza con la misma química (por ejemplo, reutilización de una solución de remoción de óxido de hierro en un paso subsiguiente de remoción de óxido de hierro, después de restablecer condiciones reductoras, según se necesite, y añadir ingredientes activos adicionales o agua).

35 En las reivindicaciones anexas abajo se describen una o más realizaciones de la presente invención.

40 Estos y otros aspectos de las diferentes realizaciones de la presente invención, así como los métodos de operación y funciones de los elementos relacionados de estructura y la combinación de las partes y economía de manufactura, serán más aparentes bajo consideración de la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas, todas las cuales forman parte de esta especificación. Debería apreciarse que los rasgos descritos en una realización cualquiera aquí pueden ser usados asimismo en otras realizaciones. Como se usa en la especificación y en las reivindicaciones, la forma singular de "un", "uno", y "el" incluye referentes plurales, a menos que el contexto indique claramente de otro modo.

Descripción detallada de realizaciones que son ejemplo de la invención

45 Las soluciones de limpieza que contienen agentes quelantes y de formación de complejos tales como ácido etilenediamino tetraacético, ácido oxálico y similares, son usadas para limpiar intercambiadores de calor industriales, tales como calderas y generadores nucleares de vapor (SGs) de combustibles fósiles, así como otros equipos industriales. Específicamente, estas soluciones de limpieza son usadas para disolver y remover impurezas que son transportadas a las calderas/SGs en el agua de alimentación y se acumulan como resultado de la

ebullición que tiene lugar en el lado secundario de las calderas / SGs, durante la operación normal. Dependiendo de la naturaleza de estas impurezas, dentro de un proceso dado de limpieza pueden requerirse varios diferentes solventes con diferentes químicas. Por ejemplo, generalmente se usan condiciones oxidantes y elevados valores de pH del solvente, para promover la disolución de depósitos de cobre metálico, mientras que generalmente se usan condiciones reductoras y valores bajos de pH, para disolver depósitos de óxido de hierro tal como magnetita.

Las soluciones para remoción de óxido de hierro usadas en SGs también contienen generalmente un agente reductor tal como hidracina, ácido ascórbico, u oxalatos de hierro y similares, y pueden contener también inhibidores de corrosión, antiespumantes, y/o surfactantes. Algunas veces los agentes reductores no son generalmente sobre superficies de acero al carbón, y generalmente la oxidación del metal base subyacente suministra los niveles requeridos de transferencia local de electrones, para facilitar la disolución reductora de depósitos de magnetita, sin el uso de agentes químicos reductores en la solución de limpieza en sí misma.

A menos que se establezca de otro modo, todos los porcentajes a los que se hace referencia aquí, son porcentajes en peso. Sin embargo, pueden definirse porcentajes molares equivalentes. Dado que agentes quelantes y de limpieza específicos exhiben diferentes pesos moleculares, las comparaciones uno a uno de las capacidades de agentes de limpieza candidatos sería hecha típicamente sobre una base molar, asumiendo una formación de quelato/formación de complejo 1:1 con una especie de depósito, lo cual es razonable para la mayoría de los agentes de limpieza tales como EDTA, NTA, HEDTA, pero no necesariamente cierto para otros tales como ácido oxálico. La discusión aquí está basada en porcentajes en peso, con objeto de mantener consistencia con la notación común en la literatura técnica relacionada con la limpieza química industrial.

A menos que se establezca de otro modo específicamente, los términos "aproximadamente" y "en general" respecto a valores, significa dentro de 10% de la unidad menos significativa. Así, por ejemplo, "aproximadamente 0.1" significa entre 0.09 y 0.11.

En muchos casos, los agentes quelantes y de formación de complejos son usados en concentraciones en el intervalo de 1% a 20% en peso, lo cual está bien por debajo de sus límites de solubilidad en soluciones acuosas de limpieza (típicamente aproximadamente 40% en peso, pero puede ser mayor o menor dependiendo del agente quelante o de formación de complejo exacto usado). Como tal, puede añadirse un agente quelante o de formación de complejos adicional, directamente a la caldera / SG durante el proceso de limpieza, con objeto de promover remoción adicional de depósito. Tales adiciones pueden ser ejecutadas como parte de una continuación del mismo paso de limpieza (por ejemplo, solución adicional de remoción de óxido de hierro inyectada al terminar un paso de remoción de óxido de hierro), o puede ser realizada junto con adición de otras sustancias químicas para la transición a un tipo diferente de paso de limpieza (por ejemplo sustancias químicas para remoción de cobre inyectadas al terminar un paso de remoción de óxido de hierro, seguido por adición de oxidante (por ejemplo peróxido de hidrógeno o persulfato de amonio), o burbujeo de aire u oxígeno u ozono para establecer condiciones oxidantes). Las adiciones secuenciales de sustancias químicas, tales como la descritas arriba, son preferidas en lugar del drenaje completo y nuevo llenado de la caldera / SG con soluciones de limpieza frescas, porque ésta aproximación reducen al mínimo el volumen de residuo líquido generado y costos asociados con la disposición del residuo.

Tales adiciones de sustancias químicas, incluyendo las posibles transiciones entre químicas de remoción de óxido de hierro y cobre, pueden ser logradas en general dentro de una caldera / SG cuando la concentración residual del agente reductor usado en la solución de remoción de óxido de hierro y que va a ser consumida en la solución de remoción de cobre, es relativamente baja como sería el caso para soluciones diluidas de limpieza, tales como como se discute en las patentes de EEUU 6,740,168, 7,344,602 y 7,857,911, o soluciones de limpieza usadas para limpiar calderas de combustible fósil, tales como se divulga en la patente de EEUU 6,521,028 (la cual en general no incluye agentes reductores). Sin embargo, la reconstitución y reutilización de soluciones de limpieza, se torna de este modo de manera creciente un desafío a medida que el nivel objetivo de remoción de depósito aumenta, dado que esto puede requerir mayores concentraciones de agentes reductores al comienzo del paso de remoción de óxido de hierro, y de manera consecuente mayor agente reductor residual al final del paso de remoción de óxido de hierro. Estas soluciones con mayor capacidad contienen también generalmente mayores concentraciones de agentes quelantes / de formación de complejos y metales disueltos, y pueden también contener inhibidores de corrosión y/o antiespumantes, que complican adicionalmente las adiciones subsiguientes de sustancias químicas, incluyendo posibles transiciones entre químicas de remoción de óxido de hierro y cobre.

Por ejemplo, para lograr una remoción mejorada de depósito de óxido de hierro de un SG nuclear, en general se usan soluciones de limpieza que comprenden concentraciones aumentadas de agente quelante /de formación de complejos (por ejemplo sobre aproximadamente (o sobre exactamente) 1%, 2%, 3%, 5%, y/o 10%, entre 1 y 40%, entre 1 y 20%, menos de 40%, y/o menos de 20%) y concentraciones incrementadas de agente reductor (sobre aproximadamente (o sobre exactamente) 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.5%, y/o 1.0%, entre 0.1 y 10%, y/o menos de 10%).

Adicionalmente, tales formulaciones usan típicamente antiespumantes para mitigar la formación de espuma en el solvente e inhibidores de corrosión para mitigar la corrosión durante el proceso de limpieza. En general, con tales formulaciones no ha sido posible la reconstitución y reutilización de residuo agotado de solvente/líquido del(los) paso(s) de remoción de óxido de hierro como una solución subsiguiente de remoción de cobre in situ, por las siguientes razones:

• El aumento en la concentración de agente reductor residual inhibe la remoción de cobre durante el paso de seguimiento de remoción de cobre.

• El aumento en la concentración de agente reductor residual puede dar como resultado una excesiva corrosión de componentes de acero al carbón presentes en el SG, durante la transición in-situ (es decir, dentro de los SGs) desde condiciones reductoras (requeridas durante el paso de remoción de óxido de hierro) a condiciones oxidantes (requeridas durante el paso de remoción de cobre metálico).

• El aumento en las concentraciones de agente quelante / de formación de complejos y metales disueltos, así como la presencia de antiespumantes, inhibidores de corrosión y surfactantes, puede conducir también a inestabilidades de especies metálicas disueltas que siguen a las adiciones de sustancias químicas y/o durante periodos de transición de química. (Tales inestabilidades pueden conducir a la precipitación de especies dentro del SG, más que a disolución, retención y remoción desde los SGs.)

Una o más realizaciones de la presente invención suministra un medio para reducir o minimizar los costos de disposición de residuos, reducir el tiempo requerido para la limpieza, reducir la corrosión e incrementar la estabilidad de los complejos de metal disuelto, por ejemplo en aplicaciones de limpieza en las que se requiere o se desea un aumento en la remoción de depósitos.

Una o más de estas realizaciones de la presente invención involucra la reconstitución/reformulación y reutilización de residuos líquidos de un paso de limpieza para remoción de óxido de hierro, como una solución de remoción de cobre. Una o más de estas realizaciones puede ser particularmente benéfica cuando la solución gastada de remoción de óxido de hierro contiene: (1) un agente quelante o de formación de complejos a una concentración inferior al límite de solubilidad de dicho agente quelante o de formación de complejos (típicamente menos de aproximadamente 40% en peso, pero puede ser mayor o menor dependiendo del agente quelante o de formación de complejos exacto usado), y (2) un agente reductor a una concentración alta (por ejemplo mayor que o igual a 0.09%, 0.10%, 0.15%, y/o 0.2%, y/o concentraciones suficientemente altas como para requerir un tiempo significativo (por ejemplo entre 2 y 20 horas o más) para descomponerse por transición a condiciones oxidantes), y puede también ser benéfico cuando se usa un antiespumante o inhibidor de corrosión en la solución de remoción de óxido de hierro. De modo similar a los comentarios hechos arriba para las concentraciones de agente quelante / de formación de complejos, pueden definirse también porcentajes molares equivalentes para agentes reductores, y puede ser más apropiado en algunos casos, particularmente cuando se compara la concentración/fuerza de dos diferentes agentes reductores. Una o más de estas realizaciones involucran los siguientes pasos de proceso:

• Después de terminar el paso de remoción de óxido de hierro, se transfiere la solución de limpieza desde la caldera / SG a un recipiente externo (por ejemplo cualquier recipiente que no es parte del recipiente que es limpiado, tal como un tanque temporal suministrado como parte de equipo temporal de limpieza, un tanque o recipiente que ya existe en la planta, u otro recipiente de tamaño adecuado). De acuerdo con diferentes realizaciones, por lo menos 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 97, 98, y/o 99% de la solución de limpieza en la caldera / SG es transferido al recipiente externo.

• Si el paso de limpieza de remoción de cobre va a ser ejecutado inmediatamente después del paso de remoción de óxido de hierro, las sustancias químicas concentradas para remoción de cobre pueden ser inyectadas a dicho recipiente externo inmediatamente después de que se ha drenado la solución de remoción de óxido de hierro, hasta dicho recipiente externo. Las sustancias químicas para remoción de cobre pueden ser inyectadas también al recipiente externo antes de que la solución de óxido de hierro sea transferida desde la caldera / SG al recipiente externo, tal que la mezcla de dos soluciones es transferida como la solución de óxido de hierro. Las sustancias químicas concentradas para remoción de cobre pueden contener agentes quelantes o de formación de complejos, tales como ácido etilenediamino tetraacético, etilenediamina (EDA) y similares, agentes para ajuste de pH tales como hidróxido de amonio, aminas, hidróxido de amonio cuaternario y similares, y/o agentes de estabilización de pH tales como carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, sales de amonio y similares. Una vez las soluciones concentradas para remoción de cobre están homogenizadas como soluciones de limpieza reconstituidas/reformuladas a las concentraciones y volúmenes esperados para ser usados subsiguientemente con la caldera / SG, estas soluciones de remoción de cobre contienen típicamente 0.1% a 10%, 0.1% a 5.0%, 0.5% a 5.0%, 1.0% a 5.0%, y/o 2.0% a 5.0% de agente quelante o de formación de complejos libre (por ejemplo EDTA, EDA) y 0.005% a 5%, 0.01% a 5%, 0.01% a 1.0%, y/o 0.1% a 0.5% de agente de estabilización/amortiguación de pH (por ejemplo bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, sal(es) de amonio, y/u otros agentes de

estabilización o amortiguación de pH) a valores de pH entre 7 y 11 y/o entre pH 9 y 10. Si el paso de limpieza de remoción de cobre va a ser ejecutado en una fecha posterior, por ejemplo durante un corte subsiguiente para mantenimiento, la solución gastada para remoción de óxido de hierro puede ser almacenada por períodos extendidos (por ejemplo por lo menos una semana, por lo menos dos semanas, por lo menos un mes, por lo menos dos meses, y/o por lo menos un año) en dicho recipiente externo, antes de introducir las sustancias químicas concentradas para remoción de cobre. La ejecución de la inyección de sustancias químicas concentradas para remoción de cobre, antes de proceder con el paso de abajo (introducción de oxidante al recipiente externo de prueba) puede ser útil de acuerdo con una o más realizaciones estabilizar en solución complejos metálicos y prevenir, inhibir o reducir la formación de precipitados no deseados, asegurando que agente quelante o de formación de complejos libre está presente a través del proceso de conversión.

- Después de la introducción de sustancias químicas para remoción del cobre a dicho recipiente externo, se introduce oxidante a dicho recipiente externo para capturar y remover (es decir reducir la concentración residual a menos de 0.1 y/o 0.01 % en peso) cualquier agente reductor residual presente, de la solución de remoción de óxido de hierro y establecer condiciones oxidantes. El oxidante puede ser peróxido de hidrógeno, ozono, oxígeno, aire o sustancias químicas similares. El oxidante preferido es oxígeno, debido a su facilidad de uso y a su habilidad para establecer elevados potenciales de oxidación/reducción durante el paso de remoción de cobre, lo cual es benéfico para la remoción de cobre. El oxidante usado para capturar el agente reductor residual puede ser suministrado en una variedad de diferentes vías, incluyendo como un gas comprimido, como un fluido criogénico, vía producción in-situ tal como mediante adsorción de presión oscilante (PSA), o por otros medios equivalentes. El oxidante puede ser introducido también en la solución presente en el recipiente externo en una variedad de diferentes vías, incluyendo inyección directa por medios tales como burbujeo o borboteo, a través de medios indirectos tales como burbujeo dentro de una ruta externa de recirculación mientras se recircula la solución que va a ser convertida, mediante paso de la solución a través de un contacto gas-líquido tal como una columna de lecho empacado operada en flujo ascendente o descendente, con objeto de mejorar la remoción de agente reductor, y/o por otros medios adecuados. En algunas realizaciones, puede ser benéfico mezclar un gas inerte con el oxidante durante el proceso de conversión.

- Después de que se ha removido el agente reductor y se han establecido condiciones oxidantes en dicho recipiente externo, la solución resultante de remoción de cobre es inyectada de nuevo a la caldera / SG con objeto de iniciar el paso de limpieza de remoción de cobre. Antes de la reinyección a la caldera / SG, puede ajustarse adicionalmente la química del solvente, si se requiere, por ejemplo en el evento de que haya ocurrido un descenso en pH durante la transición de la química reductora a la química oxidante o como un resultado de almacenamiento prolongado de la solución de limpieza. De acuerdo con diferentes realizaciones, por lo menos 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 97, 98, y/o 99% de la solución de limpieza en el recipiente externo es transferido de nuevo a la caldera / SG.

La remoción de agente reductor residual a un recipiente externo (como se describió arriba) de acuerdo con una o más realizaciones puede facilitar la conversión a condiciones oxidantes sin dar como resultado una excesiva corrosión del acero al carbón de partes internas de caldera o SG, que podrían esperarse si el proceso de conversión fuera ejecutado dentro del SG en sí mismo en presencia de elevadas concentraciones de agente reductor residual. Mediante la nueva introducción a la caldera / SG, la solución reconstituida que contiene el agente quelante y oxidante pasiva rápidamente las superficies de acero al carbón presentes dentro de la caldera / SG, lo cual reduce adicionalmente la corrosión. La conversión externa puede suministrar también una oportunidad para verificar la química y la efectividad de la solución de remoción de cobre mediante análisis químicos o análisis electroquímicos, antes de la introducción a la caldera / SG y da como resultado una eficacia mejorada en la remoción de cobre, por nueva introducción de la solución de remoción de cobre a la caldera / SG, dado que el agente reductor es removido completamente de antemano. Esto permite en general que el proceso de remoción de cobre sea completado con una duración más corta (respecto a procesos en los cuales la transición de condiciones reductoras a condiciones oxidantes es ejecutada in-situ), reduciendo de este modo el tiempo total de limpieza.

Si la concentración de agente reductor residual tal como hidracina presente como un residual del paso de remoción de óxido de hierro es menor a aproximadamente 0.1%, puede ser posible ejecutar conversión in-situ desde condiciones reductoras hasta condiciones oxidantes (es decir dentro de la caldera / SG en sí mismos) con corrosión aceptablemente baja (por ejemplo <25 micron) de los componentes de acero al carbón presentes dentro de la caldera / SG. Sin embargo, la presencia de inhibidores de corrosión en estas soluciones, combinada con elevada concentración de metales disueltos, puede conducir a inestabilidades durante el proceso de conversión. Véase, por ejemplo Guidelines for Chemical Cleaning of Conventional Fossil Plant Equipment, EPRI, Palo Alto, CA: 2001. 1003994. Así, de acuerdo con diferentes realizaciones, generalmente se prefiere la remoción externa de agente reductor (como se describió arriba). Además, la secuencia de pasos delineada arriba, incluyendo introducción de sustancias químicas para remoción de cobre (es decir agente quelante / de formación de complejos libre) antes de la introducción de oxidante, puede dar como resultado un aumento en la estabilidad de complejos de metales disueltos durante el proceso de conversión.

Una o más de estas realizaciones tiene poco impacto o no lo tiene sobre el equipo usado típicamente durante aplicaciones de limpieza de la caldera / SG. Por ejemplo, una o más de estas realizaciones involucra el uso de sólo un recipiente externo adicional (por ejemplo cualquier recipiente que no es parte del recipiente que está siendo limpiado, tal como un tanque temporal suministrado como parte del equipo temporal de limpieza, un tanque o
 5 recipiente que ya existe en la planta, u otro recipiente de tamaño adecuado) para facilitar el consumo externo del agente reductor residual. Si una planta está compuesta por calderas / SGs múltiples, este recipiente externo puede ser usado para procesar/convertir residuo de todas las calderas / SGs de manera secuencial (es decir una caldera / SG a la vez) con objeto de minimizar la complejidad del equipo. De modo alternativo, este recipiente externo o una pluralidad de recipientes externos pueden ser usados para convertir residuos de todas las calderas / SGs en
 10 paralelo (es decir residuos de todas las calderas / SGs convertidos simultáneamente) para minimizar el tiempo total requerido para la conversión de residuo.

Una o más de estas realizaciones pueden ser particularmente adecuados para uso en SGs nucleares. Más específicamente, en general se usan concentraciones elevadas de agentes reductores tales como hidracina (mayores a aproximadamente 0.1% y a menudo tan altas como 1 a 3%), para promover la disolución de óxido de
 15 hierro y mitigar la corrosión durante los pasos de limpieza usados para generadores nucleares de vapor. Estos pasos son diseñados para facilitar la remoción mejorada de depósitos de óxido de hierro (por ejemplo mayor a 500, 600, 700, 800, 900, 1,000, 1,250, 1,500, y/o 2000 kg/SG basado en un volumen típico de llenado con solvente para la limpieza de 10,000 a 18,000 galones por caldera / SG (aunque el volumen de llenado puede estar por encima o debajo de este intervalo sin desviarse del alcance de diferentes realizaciones)). De acuerdo con diferentes realizaciones, tales limpiezas pueden remover, por ejemplo, por lo menos 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15,
 20 y/o 0.20 kg de depósitos de óxido de hierro por galón de volumen de llenado de la caldera / SG, pero tiene todavía un exceso de 0.1% de agente reductor residual tal como hidracina al final del paso de remoción de óxido de hierro. El tiempo usado para la descomposición in situ de este agente reductor residual después de la introducción del oxidante, y la consiguiente corrosión, pueden ser altos. Como se notó arriba, generalmente durante los pasos de remoción de óxido de hierro no se requieren agentes reductores en calderas de combustible fósil, de modo que la conversión externa (como se describió arriba) puede no ser requerida para limpiezas de calderas de combustible fósil. No obstante, una o más de estas realizaciones puede ser aplicable a limpiezas de calderas de combustible fósil y otros procesos de limpieza industrial que involucren la remoción de depósitos de óxido de hierro y cobre metálico en un lote químico individual.

En una o más realizaciones en la cual la concentración de agente quelante o de formación de complejos presentes en la solución de limpieza resultante permanece por debajo de su límite de solubilidad, la solución de residuo líquido de la aplicación de limpieza puede ser almacenada y reconstituida/reutilizada múltiples veces de acuerdo con la realización descrita arriba. También es posible reutilizar residuo de un paso de remoción de cobre para preparar una solución fresca de remoción de cobre, de acuerdo con una o más de estas realizaciones.

La solución de limpieza puede ser reutilizada en el mismo SG y/o un SG diferente en el mismo reactor o planta de energía y/o un diferente reactor o planta de energía.

Una o más realizaciones de la presente invención comprende la reutilización del residuo líquido de un paso de remoción de óxido de hierro, para preparar una solución fresca de remoción de óxido de hierro, cuando el agente quelante o de formación de complejos está presente por debajo de su concentración de saturación (solubilidad) en el residuo líquido. Esto se hace introduciendo agente de limpieza activo adicional y otros aditivos al residuo de solvente/líquido empobrecido, según sea adecuado, e introduciendo nuevamente esta solución de limpieza repuesta a los intercambiadores de calor u otros equipos. Este proceso de recarga puede ser repetido múltiples veces hasta que la solución se satura con el agente de limpieza, tal que el residuo líquido no tiene capacidad adicional para disolver agente de limpieza activo. Además, esta estrategia puede combinarse con el uso de resinas de intercambio iónico u otros métodos adecuados para remover metales disueltos y regenerar agente quelante/de formación de complejos libre, incrementando de este modo adicionalmente la capacidad de disolución efectiva del solvente.

La reutilización de residuo líquido, como se describió arriba, puede ser ejecutada introduciendo agente de limpieza activo adicional y otros aditivos a la caldera / SG directamente, sin drenar el residuo líquido del paso de limpieza previo. De modo alternativo, el residuo líquido puede ser drenado de la caldera / SG, puede reconstituirse la química en un recipiente externo (bien sea inmediatamente después de terminar la etapa previa de limpieza o después de un periodo prolongado de almacenamiento) y entonces introducirse nuevamente a la caldera / SG. Dependiendo de la duración del almacenamiento y condiciones de almacenamiento, puede requerirse procesar el residuo líquido, según sea adecuado, antes de introducir agente de limpieza activo adicional y otros aditivos al residuo líquido e introducir nuevamente esta solución de limpieza repuesta a la caldera / SG. Por ejemplo, asumiendo que la subsiguiente solución de limpieza será usada para remover depósitos de óxido de hierro, antes de la reconstitución y reutilización, puede requerirse eliminar el aire del residuo líquido. Esto podría ser logrado por muchas vías, incluyendo pero no necesariamente limitado a:

1. Recirculación y remoción del gas del residuo líquido,
2. Burbujeo de gas inerte, y/o
3. Adición de agente(s) reductor químico.

5 Como una alternativa para las técnicas descritas arriba, el residuo líquido puede ser almacenado continuamente en un ambiente que prevendría la necesidad de eliminar el aire, previamente a la recarga y reutilización del residuo líquido. Por ejemplo, el residuo líquido puede ser almacenado bajo una cobertura de gas inerte para prevenir el ingreso de aire. Incluso bajo estas condiciones de almacenamiento, puede ser ventajoso analizar oxígeno disuelto y presencia de especies de hierro oxidado en el residuo líquido, antes de la reutilización.

10 Como referencia, la solubilidad del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), un típico agente de limpieza /quelante usado en procesos industriales de limpieza, está en el orden de 40% en soluciones acuosas. Como tal, una o más realizaciones de la presente invención podrían ser usadas para facilitar la reutilización de soluciones convencionales de limpieza, las cuales contienen típicamente entre 1% y 20% de EDTA, respectivamente.

15 Una o más realizaciones de la invención comprende la reutilización del residuo líquido como una nueva solución de limpieza, convirtiendo el agente de limpieza activo en forma de complejo presente en el residuo líquido en agente de limpieza activo libre (en forma no compleja), regenerando de este modo la capacidad de limpieza de la solución de limpieza original. Esto puede ser logrado por muchas vías, incluyendo pero sin limitarse necesariamente a:

1. Recirculación del residuo líquido a través de una resina de intercambio iónico para remover especies metálicas que están en forma de complejo con el agente de limpieza activo,
2. Adición de agentes químicos que reaccionan con, precipitan o de otro modo remueven, especies metálicas de los complejos de agente de limpieza activo, y/o
3. Establecimiento de condiciones electroquímicas que dan como resultado la remoción de especies de metales desde complejos de agente de limpieza activo.

25 Nótese que la corrosión que ocurre en soluciones de limpieza de remoción de óxido de hierro reconstituidas es determinada por, entre otras cosas, la concentración de agente de limpieza activo libre (forma no compleja) presente en la solución de limpieza de óxido de hierro reconstituida, no por la concentración total. Por ejemplo, si se introduce quelante adicional en el residuo líquido que contiene 20% de quelante en forma compleja, para elevar la concentración total de quelante (libre y en forma compleja) hasta 21%, se esperaría que la corrosividad de la solución de limpieza de óxido de hierro resultante fuera equivalente a la de una solución de limpieza de óxido de hierro que contiene 1% de quelante total en forma libre (no compleja). Las soluciones de remoción de cobre reconstituidas son no corrosivas, de modo que no se espera corrosión en este tipo de solución, independientemente de la solución de agente quelante o de formación de complejos.

35 En una o más realizaciones de la presente invención, el impacto de corrosión de pasos de remoción de óxido de hierro puede ser reducido adicionalmente mediante introducción de una solución benigna (por ejemplo agua desmineralizada) en una o más regiones de la caldera / SG, con objeto de prevenir que las soluciones de limpieza entren en contacto con superficies internas que son susceptibles a la corrosión. Por ejemplo, a continuación de la inyección de una solución de remoción de óxido de hierro, puede introducirse agua desmineralizada al anillo formado entre la carcasa de la caldera / SG y la envoltura del haz de tubos, inhibiendo de este modo que sustancias químicas potencialmente corrosivas entren en contacto con componentes periféricos a presión tales como la carcasa de la caldera / SG. Dado que típicamente los depósitos de falla crítica no están localizados en esta región del anillo, típicamente las soluciones de limpieza no son necesarias en esta región del intercambiador de calor.

Una o más realizaciones de la presente invención han sido probadas múltiples veces.

45 De acuerdo con algunas realizaciones, el número de veces que puede reconstituirse y reutilizarse la solución de limpieza, está limitado por la solubilidad de los agentes de limpieza activos usados en la solución de limpieza. Una vez se satura la solución de limpieza en uno o más agentes de lavado, puede no ser posible la reconstitución adicional y el residuo líquido resultante tiene que ser procesado y/o dispuesto de acuerdo con prácticas industriales estándar. De modo alternativo y/o adicionalmente, la solución de limpieza puede ser reconstituida por ruptura del complejo de alguno de los agentes de limpieza (por ejemplo a través del uso de resinas de intercambio iónico para remover metales en forma de complejo, o por otro(s) método(s) adecuado(s)) de modo que el agente de limpieza libre esté presente por debajo del punto de saturación del agente de limpieza.

50

Una o más realizaciones de la presente invención incluyen los siguientes rasgos:

5 i) La reconstitución/reformulación y reutilización del residuo de solvente/líquido empobrecido de la limpieza química de calderas de combustible fósil, SGs nucleares u otros equipos industriales, con objeto de formular nuevas soluciones de limpieza mediante recarga o regeneración del agente de limpieza activo y/o aditivos químicos. Si se ejecuta la recarga, puede usarse el mismo agente de limpieza activo y/o aditivos químicos usados en la solución de limpieza original, o un agente de limpieza activo y/o aditivos químicos diferentes, para formular las nuevas soluciones de limpieza. Por ejemplo, una solución de remoción de óxido de hierro que contiene EDTA, ácido oxálico u otro agente quelante o de formación de complejos adecuado, hidracina u otro agente reductor adecuado, un antiespumante y/o un inhibidor de corrosión, pueden ser reconstituidos como una solución de remoción de cobre que contiene EDTA, EDA, u otro agente quelante / de formación de complejos adecuado, hidróxido de amonio, aminas, hidróxido de amonio cuaternario u otro agente adecuado para el ajuste de pH, y/o carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, sales de amonio u otro agente adecuado para la estabilización de pH. Como se discutió arriba, la reutilización de residuo líquido de esta forma puede minimizar o reducir de manera ventajosa la corrosión acumulada de equipos internos de acero al carbón y de acero de baja aleación, así como los costos totales asociados con una aplicación o aplicaciones dadas de limpieza, primariamente aquellas asociadas con la disposición del residuo.

20 ii) el ajuste de la química y reutilización del residuo líquido de una manera que permite la remoción de diferentes especies de depósito (por ejemplo óxidos de hierro y cobre metálico) usando un volumen individual de llenado de generador de vapor para la solución de limpieza. Cuando en la solución de remoción de óxido de hierro están presentes elevadas concentraciones de agente reductor (mayores a aproximadamente 0.1%) y/o inhibidores de corrosión (por ejemplo sales de borato de amina o ésteres, sales de piridinio de cadena larga tales como derivados de bromuro de n-dodecil piridinio, incluyendo aquellos sintetizados en glicol éteres y/o alcoholes alifáticos de baja toxicidad, alquil piridinas modificadas con azufre, alquil piridinas, alquil tetrahidropirimidinas, compuestos que contienen azufre, poliamidas que contienen azufre, compuestos de urea, tiourea, propargil alcohol alcoxilatos, etinilcarbino-alcoxilatos, derivados de tetraimidazolina, productos de condensación imino-amido, aminas de elevado peso molecular, alquildiaminas, poliaminas, aminas anfóteras, compuestos de acetileno, arilaminas, compuestos aromáticos N-heterocíclicos y aminas N-heterocíclicas o compuestos similares o combinaciones de ellos), la solución de remoción del cobre puede ser reconstituida en un recipiente externo, luego introducida a la caldera / SG, con objeto de: (1) eliminar corrosión que de otro modo ocurriría al comienzo del paso de remoción de cobre, y (2) mejorar la efectividad del proceso de remoción de cobre. Uno o más de estos métodos puede ayudar a asegurar que agente quelante / de formación de complejos libre está presente continuamente durante el proceso de conversión externa, con objeto de estabilizar los complejos metálicos en solución y prevenir la formación de precipitados, que de otro modo se pueden formar bajo estas condiciones.

35 iii) reducción adicional de corrosión mediante introducción de una solución benigna de limpieza (por ejemplo agua desmineralizada) en una o más regiones de la caldera / SG para prevenir o inhibir que soluciones de limpieza entren en contacto con superficies internas que son susceptibles a la corrosión.

Aunque se discuten realizaciones de la presente invención respecto a calderas y SGs (por ejemplo de plantas de energía nuclear), diferentes realizaciones de la presente invención pueden usarse adicionalmente y/o de modo alternativo junto con otros tipos de estructuras en las cuales se desea remover depósitos (por ejemplo otras partes de un circuito primario o secundario de enfriamiento de una planta de energía nuclear).

40 Las realizaciones previamente descritas son suministradas para ilustrar los principios estructurales y funcionales de realizaciones de la presente invención y no se pretende que sean limitantes. Por el contrario, se pretende que los principios de la presente invención abarquen cualquiera y todos los cambios, alteraciones y/o sustituciones dentro del espíritu y alcance de las siguientes reivindicaciones.

45

Reivindicaciones

1. Un método para la remoción de por lo menos algunos depósitos dentro de uno o más generadores de vapor de una o más plantas de energía nuclear, donde el método comprende:

5 Colocación de una solución acuosa de limpieza en un primer generador nuclear de vapor, para un primer período de tratamiento para desalojar o disolver primero depósitos del primer generador nuclear de vapor, donde la solución acuosa de limpieza comprende un agente quelante o de limpieza;

después de dicha colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador de vapor, transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los primeros depósitos desalojados o disueltos del primer generador nuclear de vapor a un recipiente externo;

10 transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el recipiente externo al primer generador nuclear de vapor o un segundo generador nuclear de vapor y mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en el primer o segundo generador nuclear de vapor para un segundo período de tratamiento, para desalojar o disolver segundos depósitos del primer o segundo generador nuclear de vapor; y

15 después de dicho mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en el primer o segundo generador nuclear de vapor por el período de tratamiento, remoción de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los segundos depósitos desalojados o disueltos, del primer o segundo generador nuclear de vapor.

20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además, entre (1) transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los primeros depósitos desalojados o disueltos del primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento: introducción de agente quelante o de limpieza adicional, dentro de la solución acuosa de limpieza.

3. El método de la reivindicación 1, en el que:

dicho desalojamiento o disolución de los primeros depósitos del primer generador nuclear de vapor, comprende la formación de complejos de los depósitos con el agente quelante o de limpieza; y

25 el método comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los primeros depósitos desalojados o disueltos desde el primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento: ruptura del complejo de por lo menos algo del agente quelante o de limpieza que están en forma de complejo, desde los depósitos que están en forma de complejo de modo que se regenera una capacidad de remoción de depósito del agente quelante o de limpieza, mediante el incremento del grado en el cual el agente quelante o de limpieza está incompleto y por ello activo.

30 4. El método de la reivindicación 1, en el que la transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el recipiente externo al primer o segundo generador nuclear de vapor comprende la transferencia de por lo menos algo de los primeros depósitos desalojados o disueltos, al primero o segundo generador nuclear de vapor.

35 5. El método de la reivindicación 1, en el que:

la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor por el primer período de tratamiento, comprende la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor en una condición reductora por el primer período de tratamiento, para desalojar o disolver depósitos de óxido de hierro;

40 los primeros depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos;

el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento comprende el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor en una condición reductora por el segundo período de tratamiento, para desalojar o disolver depósitos de óxido de hierro; y

45 los segundos depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos.

6. El método de la reivindicación 5, que comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los primeros depósitos desalojados o disueltos del primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento: eliminación del aire de la solución acuosa de

limpieza.

5 7. El método de la reivindicación 1, en el que el primer o segundo generador nuclear de vapor es el segundo generador nuclear de vapor, tal que la transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el recipiente externo hasta el primero o segundo generador nuclear de vapor comprende la transferencia de la solución acuosa de limpieza al segundo generador nuclear de vapor.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el primer o segundo generador nuclear de vapor es el primer generador nuclear de vapor tal que:

10 la transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el recipiente externo hasta el primer o segundo generador nuclear de vapor comprende la transferencia de la solución acuosa de limpieza de vuelta al primer generador nuclear de vapor; y

el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento, comprende el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento.

15 9. El método de la reivindicación 8, que comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el primer generador nuclear de vapor a un recipiente externo y (2) el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento: la introducción de agente quelante o de limpieza adicional dentro de la solución acuosa de limpieza.

10. El método de la reivindicación 8, en el que:

20 la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor por el primer período de tratamiento, comprende la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor en una condición reductora por el primer período de tratamiento, para desalojar o disolver depósitos de óxido de hierro;

los primeros depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos;

25 el método comprende además, antes de dicho mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento, conversión de la solución acuosa de limpieza desde una condición reductora hasta una condición oxidante;

30 el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento comprende el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor en una condición oxidante por el segundo período de tratamiento, para desalojar o disolver depósitos de cobre; y

los segundos depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de cobre desalojados o disueltos.

11. El método de la reivindicación 10, en el que la solución acuosa de limpieza colocada en el primer generador nuclear de vapor en la condición reductora por el primer período de tratamiento, comprende un inhibidor de corrosión.

35 12. El método de la reivindicación 10, en el que:

la solución acuosa de limpieza colocada en el primer generador nuclear de vapor en una condición reductora por el primer período de tratamiento comprende un agente reductor, y

la conversión de la solución acuosa de limpieza desde una condición reductora hasta una condición oxidante, comprende la reducción en una cantidad del agente reductor en la solución acuosa de limpieza.

40 13. El método de la reivindicación 10, en el que la conversión de la solución acuosa de limpieza desde una condición reductora hasta una condición oxidante ocurre antes de la transferencia de la solución acuosa de limpieza de vuelta al primer generador nuclear de vapor.

14. El método de la reivindicación 8, en el que:

45 la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor por el primer período de tratamiento comprende la colocación de la solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor en una condición oxidante por el primer período de tratamiento para desalojar o disolver depósitos de cobre;

los primeros depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de cobre desalojados o disueltos;

el método comprende además, antes de dicho mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento, conversión de la solución acuosa de limpieza desde una condición oxidante hasta una condición reductora;

- 5 el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento comprende el mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer generador nuclear de vapor en una condición reductora por el segundo período de tratamiento para desalojar o disolver depósitos de óxido de hierro; y

los segundos depósitos desalojados o disueltos comprenden depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos.

15. El método de la reivindicación 8, que comprende además:

- 10 antes de la colocación de una solución acuosa de limpieza en el primer generador nuclear de vapor por el primer período de tratamiento, colocar fuera de servicio el primer generador nuclear de vapor; y

- entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza desde el primer generador nuclear de vapor a un recipiente externo y (2) transferencia de la solución acuosa de limpieza de vuelta al primer generador nuclear de vapor: volver al servicio el sistema de intercambio de calor, y después de ello colocar nuevamente fuera de servicio el primer generador nuclear de vapor antes de dicha transferencia de la solución acuosa de limpieza de vuelta al primer generador nuclear de vapor.
- 15

16. Un método para la remoción de por lo menos algunos depósitos dentro de un sistema de intercambio de calor, que utiliza por lo menos un líquido de transferencia de calor, que comprende:

- 20 colocación de una primera solución acuosa de limpieza en el sistema de intercambio de calor por un período de tratamiento de óxido de hierro, para desalojar o disolver depósitos de óxido de hierro del sistema de intercambio de calor, donde la primera solución acuosa de limpieza comprende un agente quelante de óxido de hierro o de limpieza;

después de dicha colocación, transferencia de la primera solución acuosa de limpieza y por lo menos algo de los depósitos de óxido de hierro desalojados del sistema de intercambio de calor, hasta un recipiente externo;

- 25 mientras la solución acuosa de limpieza está en el recipiente externo, introducción de sustancias químicas para remoción de cobre y un oxidante dentro de la solución acuosa de limpieza, para formar una segunda solución de limpieza, en la que el oxidante establece una condición oxidante dentro de la segunda solución acuosa de limpieza en el recipiente externo;

transferencia en la segunda solución acuosa de limpieza hasta el sistema de intercambio de calor; y

- 30 colocación de la segunda solución acuosa de limpieza en el sistema de intercambio de calor en la condición oxidante, por un período de tratamiento de cobre para desalojar o disolver depósitos de cobre del sistema de intercambio de calor.

17. El método de la reivindicación 16, en el que dicho agente quelante de óxido de hierro o de limpieza comprende un agente quelante o de formación de complejos.

- 35 18. El método de la reivindicación 16, en el que dicha introducción de sustancias químicas para remoción de cobre y el oxidante, dentro de la solución acuosa de limpieza comprende:

introducción de las sustancias químicas para remoción de cobre dentro de la solución acuosa de limpieza, y después de ello la introducción del oxidante dentro de la solución acuosa de limpieza.

- 40 19. El método de la reivindicación 16, que comprende además la introducción de sustancias químicas adicionales para remoción de cobre o agentes para la estabilización o amortiguación de pH dentro de la solución acuosa de limpieza, después de la introducción del oxidante dentro de la solución acuosa de limpieza y antes de la transferencia de la segunda solución acuosa de limpieza al sistema de intercambio de calor.

20. El método de la reivindicación 16, en el que durante el período de tratamiento de óxido de hierro, la primera solución acuosa de limpieza comprende un agente reductor.

- 45 21. El método de la reivindicación 20, en el que durante el período de tratamiento de óxido de hierro, el agente reductor está presente en la primera solución acuosa de limpieza en una concentración de por lo menos 0.1 % en peso.

22. El método de la reivindicación 20, en el que dicho establecimiento de la condición oxidante dentro de la

segunda solución acuosa de limpieza en el recipiente externo, comprende la remoción del agente reductor en la solución acuosa de limpieza.

5 23. El método de la reivindicación 16, que comprende además, antes del mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en el sistema de intercambio de calor en la condición reductora, por el período de tratamiento de óxido de hierro:

colocar fuera de servicio el sistema de intercambio de calor, remoción de por lo menos una porción del líquido de transferencia de calor del sistema de intercambio de calor, e

introducción de la primera solución acuosa de limpieza dentro del sistema de intercambio de calor.

10 24. El método de la reivindicación 16, que comprende además, después de la colocación de la segunda solución acuosa de limpieza en el sistema de intercambio de calor en la condición oxidante, para el período de tratamiento de cobre:

remoción de sustancialmente toda la segunda solución acuosa de limpieza del sistema de intercambio de calor;

introducción de líquido de reemplazo de transferencia de calor en el sistema de intercambio de calor; y

vuelta al servicio del sistema de intercambio de calor.

15 25. El método de la reivindicación 16, que comprende además, antes de la transferencia de la segunda solución acuosa de limpieza al sistema de intercambio de calor, el ajuste de la química de la segunda solución acuosa de limpieza para mejorar su efectividad de remoción de cobre.

26. El método de la reivindicación 16, en el que el sistema de intercambio de calor comprende un generador de vapor de una planta de energía nuclear.

20 27. El método de la reivindicación 16, en el que dichos por lo menos algunos de los depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos, comprenden por lo menos 900 kg de depósitos de óxido de hierro del generador de vapor.

28. El método de la reivindicación 16, en el que dichos por lo menos algunos de los depósitos de óxido de hierro desalojados o disueltos, comprenden por lo menos 0.02 kg de depósito de óxido de hierro por galón de volumen de llenado del generador de vapor.

25 29. El método de la reivindicación 1, que comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algunos de los primeros depósitos desalojados o disueltos desde el primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento:

reconstitución de la solución acuosa de limpieza en el recipiente externo.

30 30. El método de la reivindicación 1, que comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algunos de los primeros depósitos desalojados o disueltos desde el primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento:

reformulación de la solución acuosa de limpieza en el recipiente externo para tener una química diferente.

35 31. El método de la reivindicación 1, que comprende además, entre (1) la transferencia de la solución acuosa de limpieza y por lo menos algunos de los primeros depósitos desalojados o disueltos desde el primer generador nuclear de vapor al recipiente externo y (2) mantenimiento de la solución acuosa de limpieza en dicho primer o segundo generador nuclear de vapor por el segundo período de tratamiento:

40 reconstitución de la solución acuosa de limpieza en el recipiente externo, o reformulación de la solución acuosa de limpieza en el recipiente externo para tener una química diferente.